



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 280 540 A1

4(51) C 09 J 5/06  
C 09 J 3/14

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 J / 326 720 2	(22)	20.03.89	(44)	11.07.90
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Eckhardt, Gunther, Dr. Dipl.-Chem.; Morgeneyer, Thomas, Dipl.-Chem.; Meiser, Gottfried; Starke, Rainer, Dipl.-Chem.; Franke, Volker, Dipl.-Chem.; Stiehl, Jutta, Dipl.-Chem.; Winnig, Heike, Dipl.-Chem.; Koch, Karl-Heinz, DD				
(54)	Verfahren zur Erzeugung von Klebverbindungen mittels Schmelzklebstoffen				

(55) Klebverbindung; Schmelzklebstoff; EVA-Copolymere, Harze; phenolverkappte Isocyanate; Granulate; Vernetzung; Wärmestandfestigkeit; Zugscherfestigkeit

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von Klebverbindungen mittels Schmelzklebstoffen aus EVA-Copolymeren, Harzen, hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Polymeren, ggf.

Hexamethylentetramin sowie ggf. weiteren polymeren Zusätzen, enthalten in der ersten Zubereitung, und aus EVA-Copolymeren, Harzen, multifunktionellen Isocyanaten und/oder ihren Umsetzungsprodukten mit hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Polymeren sowie Harzsäuren und/oder phenolverkappten Isocyanaten, enthaltend in einer zweiten Zubereitung. Die Schmelzklebstoffzubereitungen werden in Granulatform hergestellt, vor dem Auftragen im Fest- oder Schmelzzustand gemischt, auf die Fügepartner aufgetragen und bei erhöhten Temperaturen unter Kontaktdruck gefügt. Durch die dabei ablaufende Vernetzung werden Klebverbindungen mit erhöhten Wärmestand- und Zugscherfestigkeiten erzielt. Die Verwendung phenolverkappter Isocyanate ermöglicht eine längere Verweilzeit im Extruder bei Temperaturen von 330 bis 380 K. Hexamethylentetramin als Zusatzstoff einer Zubereitung verhindert das Ausgasen von Phenolen.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Erzeugung von Klebeverbindungen mittels Schmelzklebstoffen durch Auftragen von zwei unterschiedlich zusammengesetzten schmelzbaren Zubereitungen aus Polyolefincopolymeren, klebrigmachenden Harzen, anderen Polymeren und ggf. verkappten Isocyanaten, Mischen dieser Zubereitungen im Fest- oder Schmelzzustand, Auftragen der gemischten Schmelze auf einen oder beide Fügepartner, Fügen, Halten unter Kontaktdruck und ggf. thermische Nachbehandlung, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schmelzklebstoffzubereitung besteht aus
  - 0,5 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 10 bis 50 Masseteile klebrigmachender Harze
  - 0,5 bis 50 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
  - ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin
  - ggf. weiteren polymeren Zusätzen wie thermoplastische Polyurethanen
 und die zweite Zubereitung besteht aus
  - 10 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 10 bis 50 Masseteile klebrigmachender Harze
  - 2 bis 10 Masseteilen eines mehrfunktionellen Isocyanates oder eines Gemisches von mehrfunktionellen Isocyanaten und/oder 2 bis 30 Masseteilen eines ihrer Umsetzungsprodukte mit hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und Hochpolymeren sowie von Harzsäuren und/oder 2 bis 30 Masseteilen phenolverkappter, mehrfunktioneller Isocyanate und 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder Hochpolymeren
  - ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin
 beide Schmelzklebstoffzubereitungen in Granulatform vorgemischt und einem Aufschmelzextruder zugeführt werden, derart, daß die Verweilzeit im Extruder bei einer Temperatur von 330 K bis 480 K im Bereich von 10 s bis 600 s gehalten wird und das Mischungsverhältnis beider Zubereitungen 1:5 bis 5:1 beträgt oder beide Schmelzklebstoffzubereitungen getrennt aufgeschmolzen, beide Schmelzen kurz vor dem Auftragen bei Temperaturen von 330 K bis 480 K intensiv gemischt werden und nach dem Auftragen die Fügepartner bei 370 K bis 480 K gefügt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schmelzklebstoffzubereitung besteht aus
  - 0,5 bis 45 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 25 bis 500 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 20 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
  - 3 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
  - ggf. weiteren polymeren Zusätzen wie thermoplastischen Polyurethanen
 und die zweite Zubereitung besteht aus
  - 20 bis 60 von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 20 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
  - 2 bis 10 Masseteilen eines mehrfunktionellen Isocyanates oder eines Gemisches von mehrfunktionellen Isocyanaten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Zubereitung besteht aus
  - 20 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 500 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 10 bis 45 Masseteile klebrigmachender Harze

- 2 bis 30 Masseteilen eines Umsetzungsproduktes von multifunktionellen Isocyanaten mit hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und Hochpolymeren sowie Harzsäuren, vorzugsweise aus 10 bis 20 Masseteilen eines Umsetzungsproduktes aus 0,5 bis 1,5 mol eines trifunktionellen Isocyanates mit 1 mol einer Harzsäure.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis beider Zubereitungen 1:2 bis 2:1 und die Verweilzeit im Extruder bei Temperaturen von 330 bis 430 K 10 bis 60 s beträgt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schmelzklebstoffzubereitung besteht aus
  - 20 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 10 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
  - 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
  - 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin
 und die zweite Zubereitung besteht aus
  - 10 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
  - 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
  - 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10 Masseteilen phenolverkappter, aromatischer Di- und bzw. oder Triisocyanate
  - 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
  - ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin und die Verweilzeit im Extruder bei Temperaturen von 330 bis 380 K 60 bis 600 s und bei 430 bis 480 K 10 bis 60 s beträgt.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Klebverbindungen mit hoher Wärmestand- und Zugscherfestigkeit mittels schmelzbarer Mischungen.

#### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Schmelzklebstoffe auf der Grundlage von Polyolefincopolymeren, insbesondere Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, klebrigmachenden Harzen und unter Zusatz weiterer Modifikatoren wie Wachsen, Pigmenten und Stabilisatoren werden seit Jahren mit großem Erfolg für Verbindungsaufgaben in der Möbelindustrie, der polygrafischen Industrie, der Verpackung und im Montagekleben eingesetzt (v. Jordan, Monographie Schmelzklebstoffe, Band 4 a bis c Hinterwaldner Verlag, München.) Trotz einer Reihe sehr wertvoller Eigenschaften besitzen diese Schmelzklebstoffe den Nachteil, schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu erweichen. Das führt bei gleichzeitiger Einwirkung von mechanischen Belastungen und von Wärme zu einem Lösen der Klebverbindung oder infolge Fließens der Klebstoffschicht zu einer unerwünschten Lagewanderung der Fügepartner. Zur Verbesserung des Erweichungsverhaltens und damit zur Erhöhung der Wärmestandfestigkeit sind zahlreiche Möglichkeiten bekannt. Durch Anwendung anderer Polymerer in Schmelzklebstoffen wie beispielsweise von Polyamiden, Poly aminoamiden oder Polyestern kann der Anwendungsbereich nach höheren Temperaturen verschoben werden, jedoch ist das mit einer erheblichen Kostensteigerung verbunden.

Außerdem sind beim Aufbringen der Schmelzklebstoffe auf die Substrate relativ hohe Temperaturen erforderlich. Deshalb wurden Verfahren entwickelt, nach denen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen aufschmelzende Zubereitungen, deren Bestandteile zur Vernetzung geeignete funktionelle Gruppen tragen, verwendet werden und in einem zweiten Schritt die Vernetzung zu hochschmelzenden Klebschichten erfolgt.

So können gemäß DE-OS 1594 118 Polyester mit Hydroxylzahlen von 30 bis 60 in einem sehr aufwendig durchzuführenden zweistufigen Härtingsverfahren mit Di-(1. Stufe) und Tri-Isocyanaten (2. Stufe) zugesetzt werden.

Polyesterschmelzklebstoffe mit endständigen Hydroxylgruppen werden gemäß DE-OS 2228975 mit Diisocyanaten vernetzt und damit die Wärmestandfestigkeit erhöht. Nachteil eines nach dieser Erfindung hergestellten Klebstoffes ist, daß die polyesterhaltige Klebstoffkomponente teilgehärtet ist und damit erhöhte Aufwendungen für Transport, Umschlag und Lagerung erfordert. Außerdem muß diese Klebstoffkomponente aktiven Wasserstoff mit einem Äquivalentgewicht von 27 bis 500 enthalten.

DE-OS 2237674 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungs- bzw. Klebernassen, bei denen hochviskose Schmelzklebstoffe die Viskosität herabsetzende Polyoxyverbindungen und Polyisocyanate zugesetzt werden. Angestrebt wird dabei eine Verarbeitungsviskosität von 1 bis 20 Pas bei Auftragstemperaturen von 373 bis 433 K. Vorzugsweise wird der Heißschmelzklebstoff in der Polyoxyverbindung, wie in Polyetheralkoholen oder Polyesteralkoholen gelöst oder dispergiert und anschließend granuliert. Die als Vernetzungsmittel wirkenden Polyisocyanate werden dem aufgeschmolzenen Granulat vor dessen Auftrag auf die zu beschichtende Fläche zugesetzt.

Nachteilig bei dieser Vorgehensweise ist die zur Lösung benötigte hohe Menge von niedermolekularen Polyetheralkoholen bzw. Polyesteralkoholen und die damit verbundene hohe Einsatzmenge von Polyisocyanaten sowie die Notwendigkeit, in der Verarbeitungszeit einen möglichst hohen Umsetzungsgrad der niedermolekularen reaktiven Zumischungen zu erhalten. Da dies unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen nur unvollkommen erfolgt, können nur relativ geringe Wärmestandfestigkeiten des ausgehärteten Schmelzklebstoffes erzielt werden. Die Patentschrift DE-OS 2401320 beschreibt einen Schmelzklebstoff, der aus einem Urethan-Prepolymeren mit Isocyanatgruppen an beiden Enden, einem thermoplastischen Polymeren und einem klebrigmachenden Harz besteht. Es wird die Zielstellung verfolgt, eine hohe Topfzeit, hohe Anfangshaftung und hohe Wärmestandfestigkeit miteinander zu kombinieren.

Nachteilig bei der Anwendung dieses Schmelzklebstoffes ist seine hohe Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit sowie eine starke Abhängigkeit der erzielbaren Wärmestandfestigkeit von den Lager- und Verarbeitungsbedingungen. Da eine Vernetzung nur unter Mitwirkung von Wasser unter Bildung von Polyarnstoffstrukturen und Freisetzung von Kohlensäure erfolgt, ist die Vernetzung im erstarrten Zustand der Klebverbindung sehr zeitaufwendig und die gewünschte Wärmestandfestigkeit wird erst nach längerer Zeit erreicht.

Gemäß JP 5004318 können Klebstoffe aus Ethylen-Vinylacetat- und Vinylchlorid-Copolymeren mit 50 bis 80 Ma.-% Vinylchlorid und einer oder mehrerer Hydroxyl- oder Carboxylgruppen mit Diisocyanaten eingesetzt werden. Nachteilig bei diesen Klebstoffen ist die Notwendigkeit eines hohen Vinylchloridgehaltes, der bei hohen Temperaturen zu einer Abspaltung von Chlorwasserstoff und damit zu einer Schädigung der Verklebung und der Substrate führen kann.

Die Reaktion von Isocyanaten mit Alkoholen und Phenolen zu Verbindungen relativ geringer thermischer Beständigkeit ist bekannt (s. Ullmann's Enzyklopädie).

Diese sogenannten verkappten Isocyanate werden dort eingesetzt, wo der Einsatz von Isocyanaten zu unerwünschten vorzeitigen Reaktionen, wie beispielsweise der Umsetzung mit Wasser und nachfolgender Vernetzung führen kann.

Ein wesentlicher Nachteil des an sich eleganten Weges des Einsatzes von verkappten Isocyanaten ist das Freiwerden von Alkoholen oder Phenolen bei höheren Temperaturen, was zum Ausgasen dieser Verbindungen, ggf. unter Bildung von Schäumen, zu Problemen des Arbeitsschutzes und zu Verfärbungen bzw. Geruchsbelästigungen führen kann.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Klebverbindungen mit hohen Wärmestand- und Zugseherfestigkeiten.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, durch Einsatz von Schmelzklebstoffen aus Polyolefincopolymeren, klebrigmachenden Harzen, anderen Polymeren und ggf. verkappten Isocyanaten ein Verfahren zur Herstellung von Klebverbindungen mit erhöhten Zugseher- und Wärmestandfestigkeiten gegenüber den bisherigen Schmelzklebstoffen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch ein Klebstoffsystem bestehend aus zwei unterschiedlich zusammengesetzten schmelzbaren Zubereitungen aus Polyolefincopolymeren, klebrigmachenden Harzen, anderen Polymeren und ggf. verkappten Isocyanaten erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die erste Schmelzklebstoffzubereitung besteht aus

- 0,5 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000g/10min (bei 463K und 21,6N)
- 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
- ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin
- ggf. weiteren polymeren Zusätzen wie thermoplastischen Polyurethanen

und die zweite Zubereitung besteht aus

- 10 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseteilen in % und einem Schmelzindex von 25 bis 5000g/10min (bei 463K und 21,6N)
- 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 2 bis 10 Masseteilen eines multifunktionellen Isocyanates oder eines Gemisches von multifunktionellen Isocyanaten und/oder 2 bis 30 Masseteilen eines ihrer Umsetzungsprodukte mit hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und Hochpolymeren sowie von Harzsäuren und/oder 2 bis 30 Masseteilen phenolverkappter, multifunktionaler Isocyanate und 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren - ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin - beide Schmelzklebstoffzubereitungen in Granulatform vorgemischt und einem Aufschmelzextruder zugeführt werden, derart, daß die Verweilzeit im Extruder bei einer Temperatur von 330 bis 480K im Bereich von 10 bis 600s gehalten wird und das Mischungsverhältnis beider Zubereitungen 1:5 bis 5:1 beträgt oder beide Schmelzklebstoffzubereitungen getrennt aufgeschmolzen, beide Schmelzen kurz vor dem Auftragen bei Temperaturen von 330 bis 480K intensiv gemischt werden und nach dem Auftragen die Fügepartner bei 370 bis 480K gefügt werden.

Dabei existieren drei prinzipielle Varianten für derartige Klebstoffsysteme.

Nach der ersten Variante besteht die erste Zubereitung aus

- 0,5 bis 45 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 25 bis 500g/10min (463K und 21,6N)
- 20 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 3 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
- ggf. weiteren polymeren Zusätzen wie thermoplastischen Polyurethanen

und die zweite Zubereitung aus

- 20 bis 60 von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 20 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 2 bis 10 Masseteilen eines mehrfunktionellen Isocyanates oder eines Gemisches von mehrfunktionellen Isocyanaten.

Gemäß der zweiten Variante besteht die zweite Zubereitung aus

- 20 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 500 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 10 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 2 bis 30 Masseteilen eines Umsetzungsproduktes von mehrfunktionellen Isocyanaten mit Harzsäuren, vorzugsweise 10 bis 20 Masseteilen eines Umsetzungsproduktes aus 0,5 mol bis 1,5 mol eines trifunktionellen Isocyanates mit 1 mol einer Harzsäure.

Für Variante 1 und 2 werden beide schmelzbaren Zubereitungen in Granulatform hergestellt, beide Granulate im Masseverhältnis von vorzugsweise 1:2 bis 2:1 gemischt und einer Schmelz- und Dosiereinrichtung, in der bei einer Verweilzeit von 10 bis 60 s bei vorzugsweise 330 bis 430 K die Homogenisierung und der Auftrag auf einen oder beide Fügepartner erfolgt, zugeführt. Anschließend werden beide Fügepartner bei 370 bis 480 K 1 bis 1000 s mit einem Kontaktdruck von 0,05 bis 0,1 N/mm<sup>2</sup> gefügt.

Neben dem gemeinsamen Aufschmelzen beider schmelzbaren Zubereitungen ist auch das getrennte Aufschmelzen der Granulate und das intensive Mischen bei Temperaturen von 330 bis 480 K in einer Misch- und Dosiereinrichtung und das anschließende Fügen der Fügepartner unter den o. g. Bedingungen möglich.

Die erfindungsgemäßen Umsetzungsprodukte aus mehrfunktionellen Isocyanaten mit hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierenden Oligomeren und Hochpolymeren sowie von Harzsäuren werden dadurch gewonnen, daß eine Lösung der Oligomeren, Hochpolymeren oder Harzsäuren in Toluol bei Siedetemperatur 3 h unter Rückfluß mit dem Isocyanat umgesetzt werden.

Nach der dritten Variante besteht die erste Zubereitung aus

- 20 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 10 bis 45 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
- 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin

und die zweite Zubereitung besteht aus

- 10 bis 60 Masseteilen von einem oder mehreren EVA-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt im Bereich von 10 bis 45 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex im Bereich von 25 bis 5000 g/10 min (bei 463 K und 21,6 N)
- 10 bis 50 Masseteilen klebrigmachender Harze
- 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 10, Masseteilen phenolverkappter, aromatischer Di- und bzw. oder Triisocyanate
- 0,5 bis 45 Masseteilen von hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierten Oligomeren und bzw. oder Hochpolymeren
- ggf. 0,1 bis 8 Masseteilen Hexamethylentetramin.

Beide Schmelzklebstoffzubereitungen werden wie Variante 1 und 2 in Granulatform hergestellt, im Masseverhältnis 1:5 bis 5:1 gemischt, und einer Schmelz- und Dosiereinrichtung, zugeführt. Dabei liegt jedoch die Verweilzeit im Extruder bei Temperaturen von 330 bis 380 K bei 60 bis 600 s und bei Temperaturen von 430 bis 480 K bei 10 bis 60 s. Durch Einsatz phenolverkappter Isocyanate wird eine längere Verweilzeit bei Temperaturen von 330 bis 380 K möglich. Dem Ausgasen von Phenolen wird durch Zusatz von Hexamethylentetramin entgegengewirkt.

Neben dem gemeinsamen Aufschmelzen der Granulate ist auch das getrennte Aufschmelzen und das anschließende intensive Mischen bei Temperaturen von 330 bis 480 K möglich. Nach dem gemeinsamen oder getrennten Aufschmelzen erfolgt das Auftragen und Fügen der beiden Fügepartner bei 370 bis 480 K 1 bis 1000 s mit einem Kontaktdruck von 0,05 bis 0,1 N/mm<sup>2</sup>. Als hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisierte Oligomere und bzw. oder Hochpolymere können verwendet werden:

- niedermolekulare und bzw. oder thermoplastische Polyurethane mit Hydroxylendgruppen
- partiell bis nahezu vollständig, homogen oder heterogen hydrolysierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 5 bis 65 Masseanteilen in %
- alkalialkoholatmodifizierte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Schmelzindex von 5 bis 100 g/10 min und einem Ausgangs-Vinylacetatgehalt von 10 bis 35 Masseanteilen in %
- partiell bis nahezu vollständig hydrolysierte Polyvinylacetat-Copolymere und dessen Umsetzungsprodukte mit Aldehyden wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Butyraldehyd
- Mischpolymerisate des Vinylacetat-Copolymeren mit anderen Vinylmonomeren wie Vinylchlorid
- Mischpolymerisate von Derivaten der Acrylsäure und bzw. oder der Methacrylsäure untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren
- Mischpolymerisate von partiell hydrolysierten Derivaten der Acrylsäure und bzw. oder der Methacrylsäure untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren.

Das erfindungsgemäße Verklebungsverfahren zeichnet sich besonders durch eine wesentlich höhere Wärmestandfestigkeit, gemessen nach der Methode WPS 68 (Zeitschrift Adhäsion, 1969, S. 28-31), im Vergleich zu den Wärmestandfestigkeiten üblicher Schmelzklebstoffe aus.

Außerdem wird die Zugscherfestigkeit derartiger Verklebungen deutlich verbessert. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß bereits die erfindungsgemäßen Anteile hydroxylgruppenhaltiger Polymerer mit dabei sehr niedrigen Hydroxylzahlen (0,5 bis 15) ausreichen, um mit den Di- und Triisocyanaten zu vernetzen. Dies steht im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik, der, wie eingangs dargelegt, von höheren Anteilen hydroxylgruppenhaltiger Polymerer (Polyester) mit vorzugsweise Hydroxylzahlen von 30 bis 100 ausgeht, bzw. wo bei niedrigen Hydroxylzahlen die Verwendung von Prepolymeren mit beschränkter Lagerstabilität bzw. mehrstufige Härtingsverfahren nötig sind.

## Ausführungsbeispiele

### Vergleichsbeispiel

Eine schmelzbare Masse (1) aus 45 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Schmelzindex von 150g/10min und einem Vinylacetatgehalt von 23 Masseanteilen in %; 45 Masseteilen Glycerolester von hydriertem Kolophonium sowie 10 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3mg/g KOH wird in einem homogenisierenden Aufschmelzaggregat mit einer schmelzbaren Masse (2), die aus 20 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 14 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 4000g/10min und 45 Masseteilen Pentaerythritester von polymerisiertem Kolophonium besteht, bei 360K im Verhältnis 1:1 gemischt, wobei die Verweilzeit in der Misch- und Extrusionszone <60s gehalten wird.

Anschließend erfolgt der Auftrag auf den ersten Fügepartner, der zweite Fügepartner wird sofort 10s bei 473K mit einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm<sup>2</sup> gefügt. (Tabelle 1)

Von Verklebungen Buchenholz/Buchenholz; AlMgF<sub>6</sub>/AlMgF<sub>6</sub> wird die Zugscherfestigkeit; von Verklebungen Buchenholz/Buchenholz die Wärmestandfestigkeit gemessen (Kennwerte Tabelle 1).

### Beispiel 1

Es wird analog dem Vergleichsbeispiel verfahren. Die Masse (1) enthält anstelle von Ethylen-Vinylacetat-Copolymer ein alkalialkoholatmodifiziertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Schmelzindex von 80g/10min und einem Vinylacetatgehalt von 15 Masseanteilen in %. Die Masse (2) enthält zusätzlich 5 Masseteile Triphenylmethandiisocyanat. (Tabelle 1)

### Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren. Die Masse (1) enthält aber anstelle des alkalialkoholat-modifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer 5 Masseteile eines nahezu vollständig hydrolysierten Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Ausgangsvinylacetatgehalt von 18 Masseanteilen in % und einer Hydroxylzahl von 13mg/g KOH.

In der Masse (2) sind anstelle von Triphenylmethandiisocyanat 2 Masseteile Triphenylmethantriisocyanat enthalten. (Tabelle 1)

### Beispiel 3

Granulate der schmelzbaren Masse (1) und (2) gemäß Beispiel 1 werden vorgemischt und gemeinsam in einen Extruder gegeben. Bei einer Verweilzeit von 60s und einer Temperatur von 360K erfolgt die Homogenisierung und der Auftrag auf den ersten Fügepartner. Anschließend wird analog Vergleichsbeispiel gefügt (Tabelle 1).

### Beispiel 4

Die Granulate zweier schmelzbarer Zubereitungen werden in einem Masseverhältnis 1:1 gemischt, innerhalb von 30s bei 370K in einer Extrusionseinrichtung homogenisiert, aufgeschmolzen und auf einen Fügepartner aufgetragen. Danach folgt dann die Verklebung mit dem zweiten Fügepartner bei 470K (60s; 0,01 N/mm<sup>2</sup> Kontaktzeit und -druck).

Die schmelzbaren Zubereitungen setzen sich wie folgt zusammen:

1. - 60 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 42 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 28g/10min
  - 0,5 Masseteile thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3mg/g KOH als hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisiertes Polymer
  - 50 Masseteile Pentaerythritester von hydrolysiertem Kolophonium
2. - 10 Masseteile Umsetzungsprodukt von Triphenylmethantriisocyanat und Abietinsäure (Molverhältnis 0,5:1)
  - 60 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 11 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 4800g/10min
  - 20 Masseteile Glycerinester von hydrolysiertem Kolophonium.

### Beispiel 5

Die schmelzbaren Zubereitungen gemäß Beispiel 4 werden innerhalb von 10s bei 420K aufgeschmolzen (Mischungsverhältnis 2:1) auf beide Fügepartner aufgetragen und unter Kontaktdruck von 0,1 N/mm<sup>2</sup> bei 430K 5s gefügt.

### Beispiel 6

Die erste schmelzbare Zubereitung besteht aus:

10 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 11 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 4800g/10min; 45 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3mg/g KOH als hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisiertes Polymer; 10 Masseteilen Glycerinester von disproportioniertem Kolophonium.

Die zweite Zubereitung besteht aus:

50 Masseteilen Umsetzungsprodukt von Abietinsäure mit Triphenylmethandiisocyanat (Molverhältnis 1:1,5) 20 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 2 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 30g/10min; 45 Masseteilen Glycerinester von hydrolysiertem Kolophonium. Das Fügen erfolgt bei 420K unter einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm<sup>2</sup> über einen Zeitraum von 1000s.

### Beispiel 7

Die erste schmelzbare Zubereitung aus 20 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 42 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 30 g/10 min;

12 Masseanteilen Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium;

45 Masseteilen thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3;

0,1 Masseteilen Hexamethylentetramin wird

mit einer zweiten Zubereitung aus

60 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 12 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 5000 g/10 min;

0,5 Masseteilen

alkalialkoholatmodifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Ausgangs-Vinylacetatgehalt von 21 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 60 g/10 min;

45 Masseteilen Glyzerinester von diisoproportioniertem Kolophonium;

10 Masseteilen phenolverkapptes Hexamethylendiisocyanat;

0,1 Masseteilen Hexamethylentetramin bei

380 K intensiv gemischt (Massenverhältnis 4,7:1), innerhalb von 40 bis 55 s auf 480 K erwärmt, auf den ersten Fügepartner aufgetragen und sofort mit dem zweiten Fügepartner bei einem Kontaktdruck von 0,1 N/mm<sup>2</sup> verklebt (Fügezeit 60 s). (Tabelle 1)

### Beispiel 8

Die schmelzbare Masse 1 setzt sich wie folgt zusammen:

- 60 Masseteile Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit einem Vinylacetatgehalt von 12 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 4500 g/10 min

- 45 Masseteile Pentaerythritester von hydriertem Kolophonium

- 0,5 Masseteile thermoplastisches Polyurethan mit einer Hydroxylzahl von 3

- 7,5 Masseteile Hexamethylentetramin.

Die Masse 2 besteht aus:

- 10 Masseteilen Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 42 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 30 g/10 min

- 45 Masseteilen alkalialkoholatmodifiziertem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Ausgangs-Vinylacetatgehalt von 21 Masseanteilen in % und einem Schmelzindex von 30 g/10 min

- 10 Masseteilen phenolverkapptes Hexamethylendiisocyanat

- 8 Masseteilen Hexamethylentetramin.

Die Granulate beider Zubereitungen werden im Verhältnis 1:4,5 gemischt, aufgeschmolzen bei 450 K bei einer Verweilzeit von 45 s und anschließend 20 s unter einem Kontaktdruck von 0,01 N/mm<sup>2</sup> verklebt.

### Beispiel 9

Wie Beispiel 8, als hydroxyl- und bzw. oder carboxylfunktionalisiertes Oligomer bzw. Polymer wird verwendet:

- hydrolysiertes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt von 5 Masseanteilen in %.

Tabelle 1  
Beispiele

	Wärmestand- festigkeit K	Zugscherfestigkeit	
		Holz/Holz	AlMgF <sub>6</sub> /AlMgF <sub>6</sub> (N/mm <sup>2</sup> )
Vergleichs- beispiel	328-333	2,5	1,4
1	450	4,2	2,1
2	440	-	-
3	460	4,3	2,2
4	420	4,8	3,0
5	450	4,8	3,5
6	470	4,5	4,0
7	448-453	5,1	4,8
8	453-458	4,9	4,5
9	453-458	4,6	4,2